

#2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

JUNG-YUN DO, ET AL.

For: **ORGANIC DYE MOLECULES AND
NONLINEAR OPTICAL POLYMERIC
COMPOUNDS CONTAINING
CHROMOPHORES - UTILITY**

JCS68 U.S. PTO
10/085272
02/27/02

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Request for Priority

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely
Korea application number 2001-85041 filed December 26, 2001.

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: _____

2/27/02

Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor
Los Angeles, California 90025
Telephone: (310) 207-3800

**KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE**

JCE68 U.S. PTO
10/085272
02/27/02

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: Korean Patent Application 2001-0085041

Date of Application: 26 December 2001

Applicant(s): Electronics and Telecommunications Research Institute

8 January 2002

COMMISSIONER

[Bibliography]

[Document Name]	Patent Application
[Classification]	Patent
[Receiver]	Commissioner
[Reference No.]	0007
[Filing Date]	26 December 2001
[IPC]	C07D
[Title]	Organic dye molecular materials and nonlinear optical polymer compositions containing chromophore
[Applicant]	
[Name]	Electronics & Telecommunications Research Institute
[Applicant code]	3-1998-007763-8
[Attorney]	
[Name]	Young-pil Lee
[Attorney code]	9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038378-6
[Attorney]	
[Name]	Hae-young Lee
[Attorney code]	9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038396-8
[Inventor]	
[Name]	Jung-yun Do
[Resident Registration No.]	681206-1903723
[Zip Code]	305-345
[Address]	103-1206, Hana Apt., Shinsung-dong, Yusong-gu, Daejeon Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	Myung-hyun Lee
[Resident Registration No.]	620122-1820314
[Zip Code]	305-333
[Address]	109-204, Hanbit Apt., Eoeun-dong, Yusong-gu, Daejeon Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	Seung-koo Park
[Resident Registration No.]	630521-1037015

[Zip Code] 302-280
[Address] 115-507, Hwangshiltown Apt., 302, Wolpyung-dog, Seo-gu
Daejon, Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Jung-jin Ju
[Resident
Registration No.] 671117-1894915
[Zip Code] 302-150
[Address] 103-1401, Sanga Apt., Mannyeon-dong, Seo-gu, Daejon
Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Sun-tak Park
[Resident
Registration No.] 700103-1668528
[Zip Code] 302-711
[Address] 1001, Obelisk 1436, Galma-dong, Seo-gu, Daejon
Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Request for
Examination] Requested

[Purpose] We file as above according to Art. 42 of the Patent Law.
Attorney Young-pil Lee
Attorney Hae-young Lee

[Fee]
[Basic page] 20 Sheet(s) 29,000 won
[Additional page] 9 Sheet(S) 9,000 won
[Priority claiming fee] 0 Case(S) 0 won
[Examination fee] 12 Claim(s) 493,000 won
[Total] 531,000 won
[Reason for Reduction] Government Invented Research Institution
[Fee after Reduction] 265,500 won

[Enclosures]
1. Abstract and Specification (and Drawings) 1 copy

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

1c868 U.S. PTO
10/085272



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 85041 호
Application Number PATENT-2001-0085041

출원 년 월 일 : 2001년 12월 26일
Date of Application DEC 26, 2001

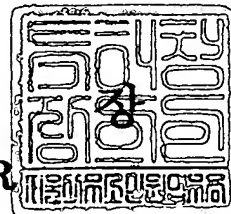
출원인 : 한국전자통신연구원
Applicant(s) KOREA ELECTRONICS & TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INC



2002 년 01 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2001.12.26
【국제특허분류】	C07D
【발명의 명칭】	유기 단분자 색소 물질과 발색단을 포함하는 비선형 광학 고분자 화합물
【발명의 영문명칭】	Organic dye molecular materials and nonlinear optical polymer compositions containing chromophore
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2001-038378-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2001-038396-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도정윤
【성명의 영문표기】	DO, Jung Yun
【주민등록번호】	681206-1903723
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 103-1206
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이명현
【성명의 영문표기】	LEE, Myung Hyun
【주민등록번호】	620122-1820314

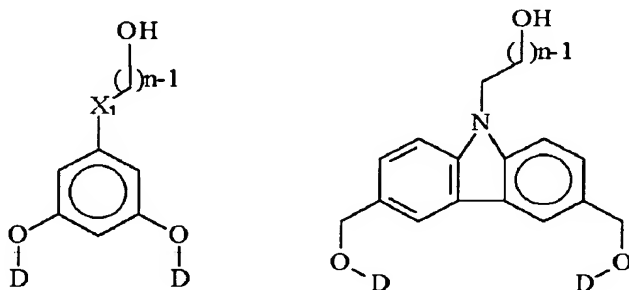
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 109-204
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박승구
【성명의 영문표기】	PARK, Seung Koo
【주민등록번호】	630521-1037015
【우편번호】	302-280
【주소】	대전광역시 서구 월평동 302 황실타운아파트 115-507
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주정진
【성명의 영문표기】	JU, Jung Jin
【주민등록번호】	671117-1894915
【우편번호】	302-150
【주소】	대전광역시 서구 만년동 상아아파트 103-1401
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박선택
【성명의 영문표기】	PARK, Sun Tak
【주민등록번호】	700103-1668528
【우편번호】	302-711
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 1436 오벨리스크 1001
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	9 면 9,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원

【심사청구료】	12	항	493,000	원
【합계】	531,000		원	
【감면사유】	정부출연연구기관			
【감면후 수수료】	265,500		원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】

【요약】

벤젠 또는 카바졸 유도체에 기존의 유기 발색단 분자를 결합시켜 얻어진 유기 단분자 색소 물질과, 발색단을 포함하는 유기 단분자 색소 물질이 결합된 폴리이미드 반복 단위로 이루어지는 비선형 광학 고분자 화합물에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물의 제조를 위하여 고분자 주사슬 물질에 결합되는 본 발명에 따른 유기 단분자 색소 물질은 다음의 구조로 이루어진다.



식중, X_1 은 탄소(C), 산소(O), 황(S), 질소(N), 에스테르(CO_2) 또는 아미드($CONR_1$, 여기서 R_1 은 $C_1 \sim C_6$ 의 알킬기 또는 페닐기)이고, D는 유기 발색단 분자이고, n은 1 ~ 10의 정수이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

유기 색소, 비선형 폴리이미드, 벤젠, 카바졸 유도체

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 단분자 색소 물질과 발색단을 포함하는 비선형 광학 고분자 화합물
{Organic dye molecular materials and nonlinear optical polymer compositions
containing chromophore}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광학 고분자 화합물의 구조를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광학 고분자 화합물로부터 제작된 소자의 열적 안정성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광학 고분자 화합물로부터 제작된 소자의 광학적 특성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 비선형 광학 특성을 갖는 고분자 화합물에 관한 것으로, 특히 유기 단분자 색소 물질과, 발색단을 포함하는 비선형 광학 고분자 화합물에 관한 것이다.

<5> 최근, 고속 및 대용량 데이터 전송과 관련한 소자의 개발이 활발해짐에 따라, 이 분야에 적용하기에 적합한 비선형 광학 특성을 나타내는 소재에 대한 필

요성이 급격히 증가하게 되었으며, 이에 따른 연구도 활발히 진행되고 있다.

(Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 8-33) 이러한 소재들은 크게 기존에 널리 사용하고 있는 무기 재료(예를 들면, LiNbO_3 , KHP, 석영 등)와, 반도체 소재와 더불어 최근 들어 연구가 집중되고 있는 유기물 재료로 크게 대별될 수 있다. 그 중, 유기물 재료는 기존의 무기물 재료에 비해 합성이나 공정 과정이 유리할 뿐만 아니라 요구 조건에 따른 물성 변화, 즉 가공 온도, 굴절률, 광학 계수, 흡수 파장의 변환 등의 조절이 가능하다는 장점이 있어 근래 많은 연구가 진행되고 있다. (미합중국 특허 제5,496,899호 및 동 제6,229,047호)

<6> 유기물 재료는 그 형태에 따라 크게 단분자 결정과 고분자 물질로 나눌 수 있다. 유기 단분자 결정은 매우 큰 광학 계수로 인해 연구 초기에는 이 분야의 많은 연구자들에게 흥미를 유발 시켰으나, 그 재료의 안정성, 결정 성장의 어려움, 및 공정의 어려움으로 인해 한계를 지니고 있다. 이를 극복하기 위한 노력으로서, 고분자 매질에 유기 단분자를 분산시키는 방법을 통한 소재 개발도 최근까지 활발히 진행되고 있다. (Chem. Mater. 1999, 11, 1966-1968) 그러나, 이 경우에도 고분자 매질 속의 단분자의 유동성으로 인해 열적 안정성이 떨어지고, 또한 유기 단분자들의 영김 등과 같은 현상이 광손실의 중요한 원인으로 작용하여, 제한적인 사용을 보여 주고 있다.

<7> 이에 비해, 비선형성을 갖는 유기 단분자를 고분자화 함으로써 고분자의 가공 특성의 장점을 갖는 소재의 개발은 매우 바람직한 방향으로 받아들여지고 있다. 비선형 고분자는 단분자가 결합되는 방법에 따라 주사슬 및 곁사슬로 나뉘어진다. 최근에는, 덴드리머(dendrimer)라는 정렬이 매우 규칙적이고 화학적으로

결합이 완벽한 거대 단분자형 고분자를 개발하여 여러 응용 분야에서 이를 이용해 보고자 연구를 진행하고 있다. (미합중국 특허 제5,659,010호, 동 제 5,496,899호 및 동 제6,001,958호 참조)

- <8> 또 다른 소재의 개발 분야로서, 과거에 LB(Langmuir-Blodgett) 필름 형식으로 얇은 막을 형성하였던 것을 개선하여 공유 결합으로 층을 형성시키는 방법으로 소재 개발을 진행하는 연구자들도 있다. 이 경우, 사용하기에 적합한 두께의 얇은 막을 얻기가 매우 어렵다는 단점이 있으나, 매우 규칙적이고 정렬이 잘되어 있어 비선형 계수가 매우 큰 물질을 얻을 수 있는 장점이 있다.
- <9> 주사슬 고분자의 경우 비선형성을 갖는 단분자 발색단을 직접 중합 단분자로 사용하기 때문에 합성이 비교적 어렵고 형성된 고분자의 삼차원적 정렬의 효율이 낮은 단점이 있다. 결사슬 고분자의 경우는 중심이 되는 고분자에 주로 발색단 분자를 결가지로 붙이는 방법을 사용한다. 이 경우, 고분자를 직접 화학 반응에 참여시켜야 하는 어려움이 있는 반면 중심 고분자의 선택이 자유로우며 다양한 형태의 발색단 분자를 도입할 수 있다는 장점이 있고 또한 주사슬에 결가지로 발색단이 위치함으로써 발색단 정렬에 있어 매우 유리한 구조를 갖고 있다.
- <10> 덴드리머 물질은 삼차원적으로 매우 대칭적이고 말단에 도입되는 관능기들에 따라 물질의 특성을 달리 할 수 있다는 장점이 있다. 이와 더불어, 덴드리머 물질의 구조적 분자 설계를 잘 이용하면 발색단 분자 사이를 완전히 분리시킬 수도 있다. 고분자 물질에 있어서 도입되는 발색단 분자들이 어느 정도 이상의 함유량을 초과하면 발색단 사이의 정전기적인 작용으로 인해 엉킴 현상이 일어나 비선형성이

떨어지거나 광손실이 유발된다. 그에 따라, 최근에는 덴드리머를 이용하여 이를 개선할 수 있음을 증명하는 사례들이 발견되고 있다.(Appl. Phys. Lett. 2000, 77(24), 3881-3883)

<11> 비선형성이 큰 물질의 개발은 근본적으로 큰 비선형성을 갖는 단분자 색소를 개발하는 것과 관련이 있다. 최근까지의 연구로는 큰 비선형성을 나타내기 위해서는 분자내에서 부분적인 전자 분극이 일어날 수 있는 형태가 되어야 하며 그 분자는 큰 쌍극자 모멘트를 가져야 한다. 더욱이 강력한 전자 주개(electron doner)와 전자 받개(electron acceptor)가 분자의 양 말단에 존재하는 것이 유리하며, 그 사이를 전자가 쉽게 움직일 수 있는 형태 즉, 파이 전자가 자유롭게 움직일 수 있게 이중 또는 삼중 결합의 형태로 길게 연결된 상태라야 한다. 아울러 이러한 연결이 하나의 평면상에서 안정되게 존재할 때 더욱 그 효과가 크게 나타난다고 알려져 있다. 비선형성을 크게 하기 위해 파이 결합이 길게 늘어진 물질이 종종 발표되어 왔는데, 파이 결합의 증가는 물질 자체의 가시광선 흡수 영역 즉 전자 전이 흡수가 점점 장파장쪽으로 진행되는 결과를 가져 온다. 이것은 흡수에 의한 광손실에 직접 영향을 미치기 때문에 광소자 재료로서의 이 물질의 한계로 작용한다.(J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 472-473; Chem. Mater. 1999, 11, 1966-1968) 예를 들면, 광통신용 소자 중 파장 변환기 또는 증폭기의 경우에 에너지원으로 사용되는 빛의 범위가 약 600 ~ 800 nm 정도의 파장을 갖는다. 따라서, 이 부분의 흡수가 없는 물질의 개발은 필수적이라고 할 수 있다.

<12> 한편, 비선형성은 단위 부피 내에 이러한 발색단 색소 분자의 밀도에 직접

비례한다. 앞에서 언급한 바와 같이, 발색단 색소 분자의 밀도 증가는 어느 범위 이상에선 비선형성을 감소시키는 결과를 낳는다. 따라서, 이러한 역효과를 방지하면서 색소 분자의 밀도를 증가시키는 것은 매우 가치 있는 일이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

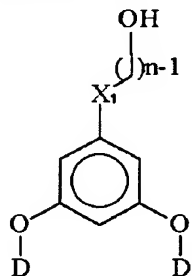
<13> 본 발명의 목적은 상기한 바와 같은 종래 기술에 있어서의 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 높은 비선형성을 가지는 광학 고분자 화합물을 제조하는 데 사용하기 적합한 유기 단분자 색소 물질을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 다른 목적은 광소자 재료로서 단파장 흡수 성질을 갖는 분자를 이용하고, 높은 색소 분자 밀도를 갖고 공간적 배향이 잘되어 높은 비선형성을 보이는 광학 고분자 화합물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 양태에 따른 유기 단분자 색
소 물질은 화학식 1로 표시되는 구조를 가진다.

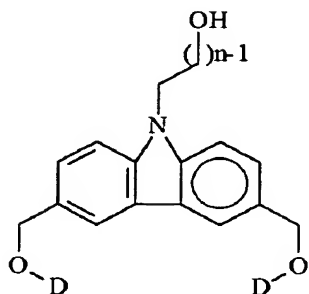
<16> 【화학식 1】



<17> 화학식 1에서, X_1 은 탄소(C), 산소(O), 황(S), 질소(N), 에스테르(CO_2) 또는 아미드($CONR_1$, 여기서 R_1 은 $C_1 \sim C_6$ 의 알킬기 또는 페닐기)이고, D는 유기 발색단 분자이고, n은 1 ~ 10의 정수이다.

<18> 또한, 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 제2 양태에 따른 유기 단분자 색소 물질은 화학식 2로 표시되는 구조를 가진다.

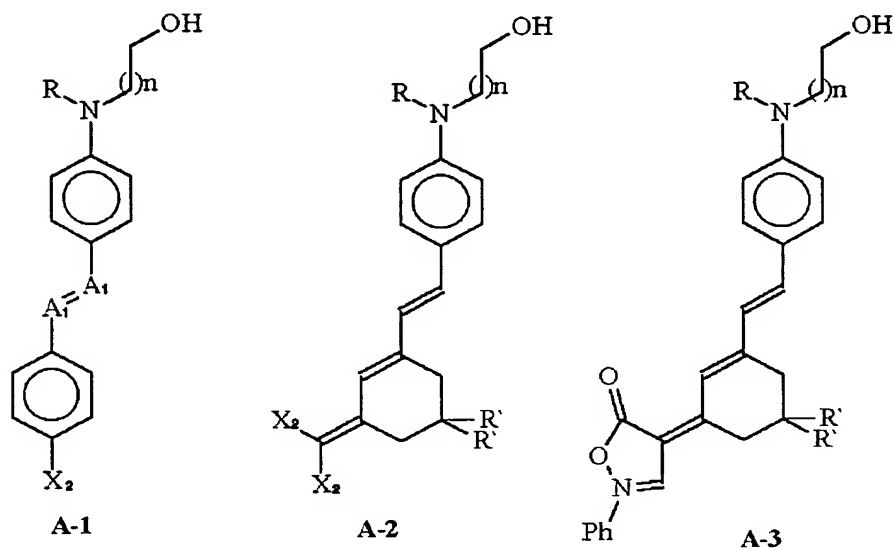
<19> 【화학식 2】



<20> 화학식 2에서, D는 유기 발색단 분자이고, n은 1 ~ 10의 정수이다.

<21> 화학식 1 및 화학식 2에 표시된 상기 유기 발색단 분자 D는 일반적으로 잘 알려진 유기 색소 물질로 이루어질 수 있으며, 그 중 대표적인 예를 들면 'D-OH'의 형태로 나타낼 때 화학식 3에 나타낸 바와 같은 A-1, A-2 또는 A-3의 구조가 있다. 이들은 모두 주사슬 고분자 물질에 잘 결합하기 위하여 알킬 사슬의 말단에 OH기를 갖고 있다. 본 명세서에서 'D-OH'로 명시하고 있는 발색단은 화학식 3에 나타낸 바와 같은 형태를 갖는 유기 발색단 물질을 뜻한다.

<22> 【화학식 3】



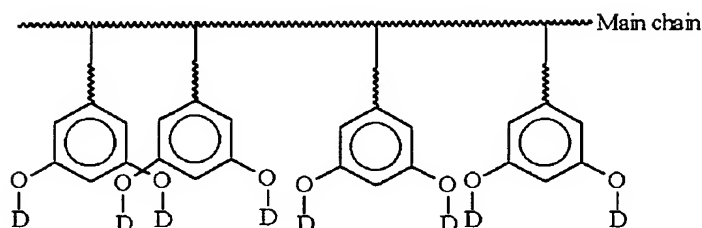
<23> 화학식 3에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기 또는 페닐(Ph)기이고, A_1 은 탄소(C) 또는 질소(N)이고, X_2 는 NO_2 , 술폰기로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, CN, $-C(CN)=C(CN)_2$, 에스테르기, 카르보닐기, 할로젠족 원소 또는 할로알킬기이고, n은 1 ~ 11의 정수이다.

<24> 화학식 3에서, A-1의 구조를 가지는 유기 발색단 분자의 대표적인 예를 들면 DR1 (disperse red 1) 계열 ($R = CH_3CH_2$, $A_1 = N$, $X_2 = NO_2$, $n = 2$), DANS(diaminophenyl nitrostilbene) 계열 ($R = CH_3$, $A_1 = C$, $X_2 = NO_2$, $n = 2$), DASS 계열($R = CH_3$ 또는 CH_3CH_2 , $A_1 = C$, $X_2 = SO_2$, $n = 2$) 등이 있다. 또한, A-2의 대표적인 예를 들면 AIDC ($R = CH_3CH_2$, CH_3 또는 페닐기, $X_2 = CN$, $R' = CH_3$, $n = 2$) 유도체가 있다.

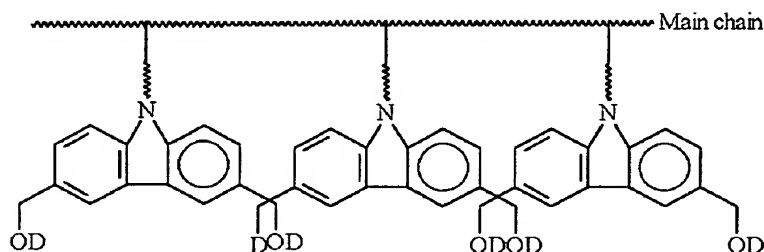
<25> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물은 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조의 유기 단분자 색소 물질이 결합되어 있는 폴리이미드 반복 단위로 이루어진다.

<26> 예를 들면, 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물은 화학식 4 및 화학식 5에 나타낸 바와 같이, 폴리아미드가 주사슬(Main chain)으로 사용된 구조를 가질 수 있다.

<27> 【화학식 4】



<28> 【화학식 5】

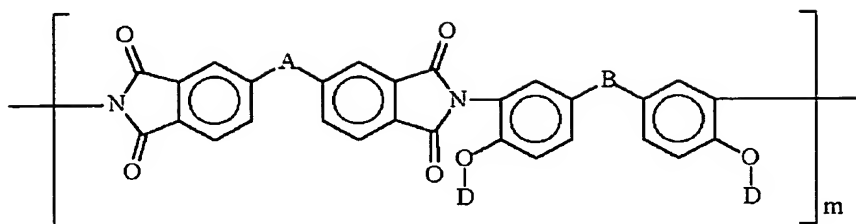


<29> 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물은 백본(backbone)이 호모폴리아미드로 이루어질 수 있다. 또는, 폴리아미드 반복 단위와 다른 구조의 반복 유닛이 공중합되어 이루어지는 백본을 가질 수도 있다.

<30> 바람직하게는, 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물은 5,000 ~ 500,000의 수평균 분자량을 가진다.

<31> 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물에서, 상기 폴리아미드 반복 단위는 화학식 6에 나타낸 바와 같은 구조를 가질 수 있다.

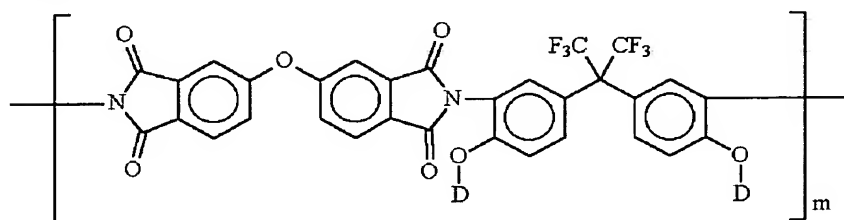
<32> 【화학식 6】



<33> 화학식 6에서, A 및 B는 각각 독립적으로 불소화탄소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_4$ 의 탄화수소, 산소(O), 질소(N) 또는 황(S)이고, m은 상기 광학 고분자 화합물 내에서의 모든 반복 단위중 상기 폴리이미드 반복 단위가 차지하는 분율을 의미하는 것으로, 0.01 ~ 1이다.

<34> 바람직하게는, 상기 폴리이미드 반복 단위는 화학식 7에 나타낸 바와 같은 구조를 가진다.

<35> 【화학식 7】



<36> 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물에 있어서, 상기 폴리이미드 반복 단위 에 포함되는 상기 유기 발색단 분자 D의 함량은 자유로이 조절할 수 있다. 또한, 상기 유기 발색단 분자 D로서 한 종류의 유기 발색단 분자 만을 포함할 수도 있고, 여러 종류의 유기 발색단 분자가 소정의 비로 혼합되어 구성될 수도 있다. 바람직하게는, 상기 폴리이미드 반복 단위 내에서 상기 유기 발색단 분자 D는 10 ~ 55 질량%의 함량으로 포함된다.

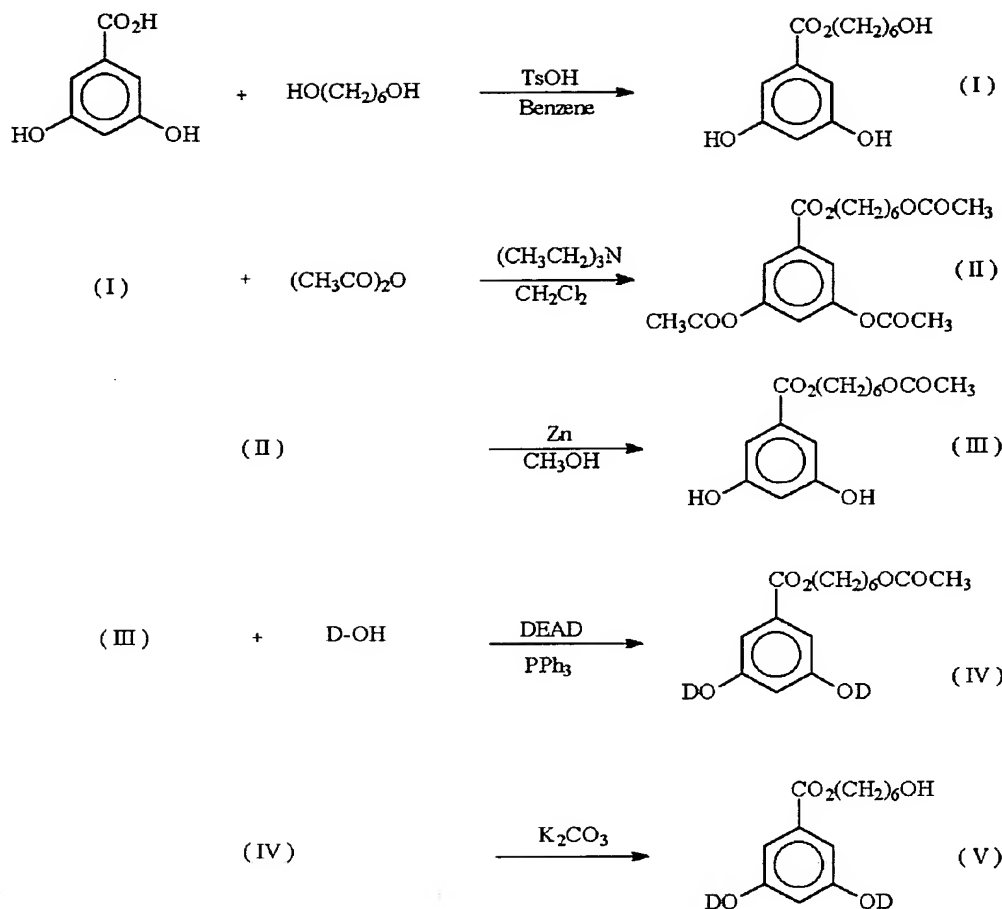
<37> 본 발명에 따르면, 일반적으로 사용되어지고 있는 유기 발색단 분자를 화학식 1과 2의 형태로 접합시킴으로써 새로운 형태의 유기 단분자 색소 물질이 형성된다. 또한, 상기 유기 단분자 색소 물질을 고분자화하여 얻어진 광학 고분자 화합물에서 단위 부피당 존재하는 색소의 함량을 높일 수 있다.

<38> 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물은 높은 색소 밀도에도 불구하고 정전기적 작용에 의한 물질 변형이 일어나지 않아 광학 소자 재료로서의 요구조건을 만족할 수 있으며, 이로부터 얻어지는 광학 고분자 화합물의 물리적 성질을 조절하는 것이 가능하다. 따라서 비선형 광학적 특성을 비롯한 물리적 및 화학적 안정성이 우수하고 제조가 간단한 광소자 제작에 적합한 물질로 사용될 수 있다.

<39> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<40> 본 발명의 제1 실시예에 따른 유기 단분자 색소 물질의 합성 경로를 반응식 1에 나타내었다. 반응식 1에는 벤젠(benzene)을 이용하여 유기 발색단 분자 D를 결합하는 반응을 예시하였다.

<41> 【반응식 1】

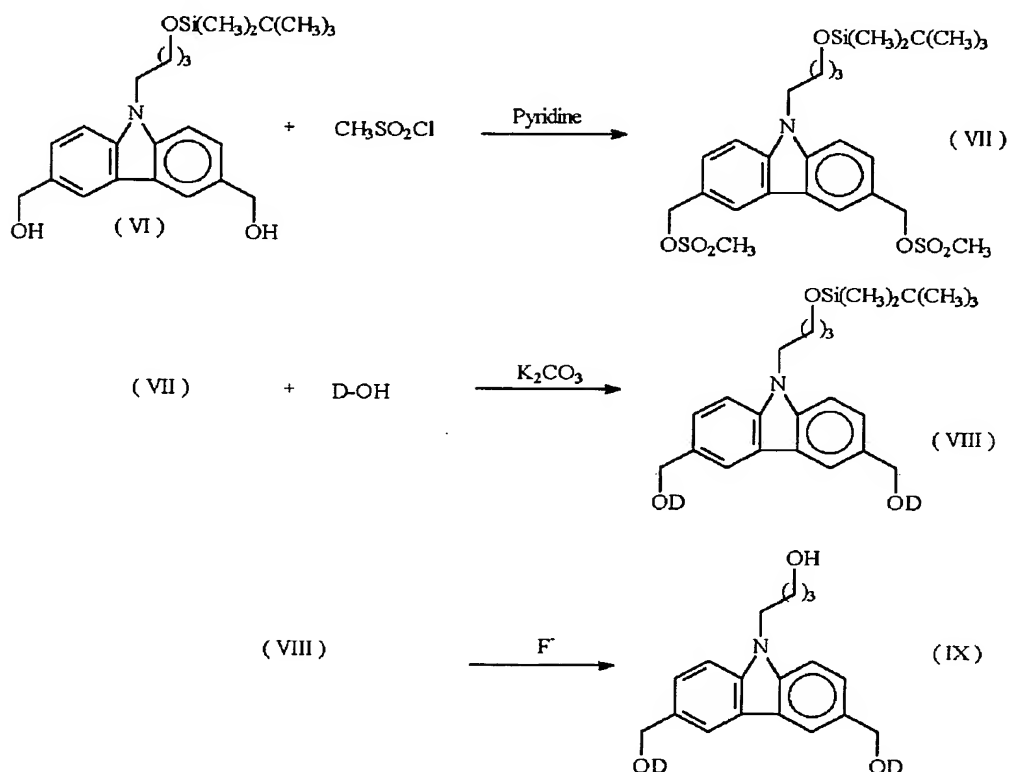


<42> 반응식 1에서, 유기 단분자 색소 물질은 유기 발색단 분자 D가 벤젠 고리의 3번 및 5번에 존재하는 페놀성 OH기와 반응하여 결합되는 구조를 가진다. 이와 같은 구조를 형성하는 데 있어서 고분자에 쉽게 도입될 수 있도록 하기 위하여 사슬형 알코올성 OH기를 갖는 형태를 갖도록 하였다. 이를 위하여, 우선 디히드록시벤조산에 에스테르 반응을 통해 사슬형 알코올을 도입한 화합물 (I)을 합성하고, 트리페닐포스핀(PPh₃)과 DEAD(diethyl azodicarboxylate)를 사용하는 미츠노부 반응(Mitsunobu reaction)을 통해 에테르 결합된 화합물 (IV)을 합성하기 위해 2개의 반응 경로를 통해 알코올성 OH기만 선택적으로 아세테이트 그룹으로

보호된 화합물 (III)을 합성하였다. 그 후, 탈보호 반응을 통해 OH기를 다시 재생시켜 화합물 (V)를 합성하였다.

<43> 본 발명의 제2 실시예에 따른 유기 단분자 색소 물질의 합성 경로를 반응식 2에 나타내었다. 반응식 2에는 카바졸 유도체를 이용하여 유기 발색단 분자 D를 결합하는 반응을 예시하였다.

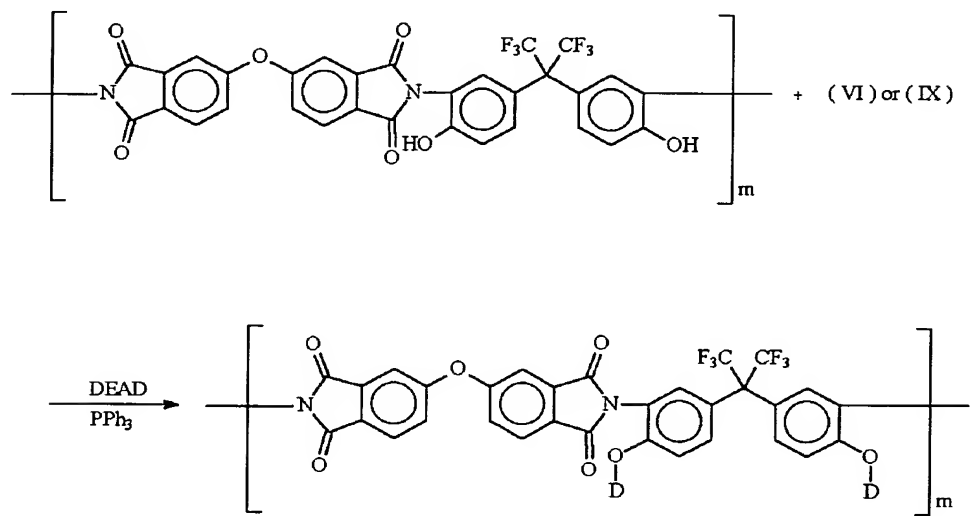
<44> 【반응식 2】



<45> 반응식 2에 나타난 바와 같이, 카바졸 유도체를 이용한 유기 발색단 분자 D의 결합에서는 상기 유기 발색단 분자 D의 결합을 위해 3개의 OH기중 하나를 실리콘 유도체로 보호하고, 나머지 3개의 OH기는 메탄술폰기를 도입한 화합물 (VII)을 합성하여 에테르화 반응에서 이탈기로서 작용하도록 하였다. 그 후, 발색단 결합을 한 후 디실릴화 반응을 통하여 화합물 (IX)을 합성하였다.

<46> 반응식 3은 반응식 1 또는 반응식 2를 통하여 얻어진 각각의 유기 단분자 색소 물질을 백본 폴리머인 폴리아미드에 도입함으로써 광학 고분자 화합물을 합성하는 경로를 나타낸다.

<47> 【반응식 3】



<48> 반응식 3에서, 폴리아미드를 광학 고분자 주사슬로 사용하고, 결사슬로서 발색단 그룹을 도입하기 위하여 트리페닐포스핀(PPh_3)과 DEAD(diethyl azodicarboxylate)를 사용하는 미츠노부 반응을 이용하였다. 여기서, 유기 발색단 분자 D는 일반적으로 알려진 유기 발색단이다.

<49> 반응식 1 내지 반응식 3에 예시된 합성 반응들에 대하여 다음의 구체적인 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다.

<50> 실시예 1

<51> 화합물 (I)의 합성

<52> 벤젠 400mL를 포함하는 1L-2구 플라스크에 3,5-디하드록시벤조산 (31g, 0.2mol) 및 1,6-헥산디올 (71g, 0.6mol)을 넣고, 촉매로서 톨루엔술폰산 (1.9g, 10mmol)을 넣어 격렬히 교반하였다. 이 반응기에 딘-스타크(Dean-Stark) 물 제거 장치를 설치하고, 열코일을 이용하여 반응기 온도를 올림으로써 벤젠을 약 6시간 동안 환류시키면서 생성된 물을 제거하였다. 벤젠을 충분히 제거한 다음, 에틸에스테르를 이용하여 유기층을 완전히 녹이고, 이를 수용성 탄산수소나트륨으로 중화시킨다음, 물로 여러번 씻어 주었다. 얻어진 유기층으로부터 나머지 수분을 황산마그네슘을 이용하여 제거한 다음, 농축시켜 흰색 고체 화합물을 얻었다. 이를 다시 벤젠으로 재결정하여 3,5-디하드록시 벤조산 에스테르 (I) 47g (ca. 92%)을 얻었다.

<53> ^1H -nmr (400MHz; 용매: CDCl_3 /아세톤- d_6 ; δ ppm) 8.26(d, 2H, -OH), 6.96(s, 2H), 6.52(t, 1H), 4.17(t, 2H), 3.55(br, 2H), 3.07(br, 1H, -OH), 1.66(m, 2H), 1.52(m, 2H), 1.38(m, 4H).

<54> ^{13}C -nmr (용매: CDCl_3 /아세톤- d_6 ; δ ppm) 166.3, 158.0, 132.1, 108.0, 107.3, 64.7, 62.1, 32.4, 28.4, 25.7, 25.3.

<55> 실시예 2

<56> 화합물 (II)의 합성

<57> 실시예 1에서 얻어진 3,5-디하드록시 벤조산 에스테르 (I)의 히드록시기 보호 반응을 위하여 무수아세트산(acetic anhydride)과 트리에틸아민 염기하에서 모두 아세틸기로 보호하여 화합물 (II)를 얻었다.

<58> 실시예 3<59> 화합물 (III)의 합성

<60> 실시예 2에서 얻어진 화합물 (II) 19g(0.05mol)을 메탄올 150mL에 녹인 다음, 10%-HCl로 활성화시킨 Zn 분말 (6.5g, 0.1mol)을 넣어 격렬히 교반하였다. 상온에서 12시간 교반 후 아연 분말을 여과시켜 분리하고, 그 후 용매를 제거하였다. 생성된 물질은 주로 화합물(III)의 구조를 갖고 있고 소량의 부반응으로 다시 화합물 (I)이 생성되었다. 특별한 정제 없이 다음 반응으로 진행될 수 있으나 필요에 따라 부산물을 제거하기 위하여 실리카겔 크로마토그래피 분리 방법으로 매우 순수한 화합물(III)을 얻을 수 있었다.

<61> 실시예 4<62> 화합물 (IV)의 합성

<63> 실시예 3에서 얻어진 화합물 (III)에 유기 발색단 분자를 결합하기 위하여, 잘 알려진 미츠노부 반응을 이용하여 에테르 결합을 다음과 같이 진행하였다. 화합물 (III) (3.0g, 10mmol), 유기 발색단 분자(AIDC; 화학식 3의 A-2의 구조를 가짐. 여기서, R 및 R'은 각각 CH₃, X₂는 CN, n = 2) (7.0g, 21mmol), 그리고 트리페닐포스핀(PPh₃)(5.8g, 22mmol)을 무수 테트라히드로퓨란 50mL에 녹인 다음, 질소하에서 교반하면서 DEAD(diethylazodicarbonate) (3.5mL, 22mol)을 약 10분 동안 천천히 첨가하였다. 상온에서 약 1시간 후에 용매를 약 1/3 정도로 농축한 다음 에틸에테르에 떨어뜨려 녹지 않은 이물질들을 제거하여 붉은 에테르 용액을 얻었다.

<64> 실시예 5<65> 화합물 (V)의 합성

<66> 실시예 4에서 얻어진 붉은 에테르 용액을 농축시키고, 이를 다시 메탄올 30mL와 THF 15mL에 녹였다. 여기에 분말상의 탄산칼륨 (3g, 22mmol)을 넣어 격렬히 교반하였다. 상온에서 2시간 후 용액을 농축시키고, 에틸에테르(100mL)에 녹여 물(200mL)로 씻었다. 얻어진 유기층을 다시 농축하고, 이를 약 10mL의 테트라히드로퓨란에 녹인 후 메탄올(150mL)을 이용하여 재결정하였다. 얻어진 분말의 침전물을 여과하고, 진공하에서 건조하여 화합물 (V)(DAIDC)을 약 88%의 수율로 얻었다.

<67> ^1H -nmr (400MHz; 용매: CDCl_3 ; δ ppm) 7.37(d, 4H), 7.1(d, 2H), 6.99(d, 2H), 6.75(d, 2H), 6.69(m, 5H), 6.55(t, 2H), 4.25(t, 2H), 4.13(t, 4H), 3.78(t, 4H), 3.60(t, 2H), 3.09(s, 6H), 2.49(s, 4H), 2.40(s, 4H), 1.73(m, 2H), 1.55(m, 2H), 1.22(m, 4H), 1.02(s, 12H)

<68> ^{13}C -nmr (용매: CDCl_3 ; δ ppm) 169.1, 166.0, 159.4, 155.2, 150.0, 137.8, 132.3, 129.4, 124.4, 123.8, 121.3, 114.1, 113.3, 111.9, 107.8, 106.2, 75.6, 65.5, 65.1, 62.5, 51.3, 42.8, 39.1, 39.0, 32.4, 31.8, 28.5, 27.9, 25.6, 25.3.

<69> 실시예 6<70> 광학 고분자 화합물의 합성

<71> 반응식 3에 나타낸 주사슬 폴리이미드와, 실시예 5에서 합성된 유기 단분자 색소 물질(DAIDC)을 이용하여 광학 폴리이미드를 다음의 과정으로 합성하였다.

1g의 주사슬 폴리이미드, 유기 단분자 색소 물질(DAIDC) (3g, 3.3mmol), 및 트리페닐포스핀(PPh₃) (0.88g, 3.3mmol)을 질소하에서 35mL의 무수 테트라히드로퓨란에 가하고 약 30분간 교반하여 완전히 녹였다. 상온에서 DEAD(diethylazodicarbonate) (0.58g, 3.3mmol)를 천천히 첨가하였다. 약 3시간 동안 교반한 후, 0.44g의 트리페닐포스핀과 0.29g의 DEAD를 더 첨가하고 10시간 동안 상온에서 더 교반하였다. 얻어진 반응물을 메탄올 100mL와 물 50mL에 천천히 부어 생성된 고분자 물질을 침전시켰다. 이를 여과 및 건조한 후, 다시 테트라히드로퓨란 25g에 충분히 녹인 다음, 메탄올 200mL에 침전시켰다. 이 과정을 2번 더 반복한 다음, 얻어진 광학 고분자 물질을 약 70℃에서 24시간 동안 진공 건조시켜 3.5g (92%)의 검붉은 분말을 얻었다.

<72> 이 때, 얻어진 생성물의 UV 흡수 스펙트럼 $\lambda_{\max} = 510\text{nm}$ 이었고, 유리 전이 온도 (T_g, DSC 열분석)는 153℃이었다.

<73> 실시예 7

<74> 광학 고분자 화합물의 특성 평가

<75> 실시예 6에서 얻어진 광학 고분자 물질 1g을 약 15 질량%의 용액을 만들기 위해 시클로헥사논 용매(20g)에 약 10시간 동안 충분히 녹였다. 그 후, 이 용액을 0.2mm의 다공질 여과층을 통과시켜 미세한 입자를 모두 제거하였다. 얻어진 용액을 ITO(indium tin oxide) 유리 기판상에서 회전 성형(1000rpm/30초) 하고,

이를 150℃의 온도 및 진공 조건하에서 10시간 동안 건조시켜 약 2mm의 두께를 갖는 광학 고분자 화합물로 이루어지는 필름을 얻었다. 이 필름 상단에 금을 0.1mm의 두께로 진공 증착시켜 상부 전극을 만들었다. 이와 같이 제조된 샘플을 사용하여, 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물로부터 얻어진 소자의 열적 안정성 및 광학적 특성을 평가하였다.

<76> 도 1은 다음에서 설명하는 광학적 특성 평가에 사용된 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물의 구조를 나타낸다.

<77> 도 2는 실시예 7에서 제조된 샘플을 사용하여 도 1의 구조를 가지는 광학 고분자 화합물의 열적 안정성을 평가한 결과이다. 도 1의 구조를 가지는 광학 고분자 화합물을 이용하여 제조된 소자의 열적 안정성을 실험하기 위하여, 여러 온도 조건에서 시간에 따른 전기 광학 계수(E0 coefficient)의 변화를 측정하였다. 여기서, 상기 샘플 제조에 사용된 광학 고분자 화합물은 유리 전이 온도가 약 153℃이었다. 도 2의 결과에서, 온도 조건이 80℃인 경우에는 E0 계수가 일정하게 감소된 후 안정된 값을 유지 하는 것을 볼 수 있다.

<78> 도 3은 실시예 7에서 제조된 샘플을 사용하여 도 1의 구조를 가지는 광학 고분자 화합물의 광학적 특성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 1의 구조를 가지는 광학 고분자 화합물에 포함되어 있는 유기 발색단 분자 D는 실시예 4에서 설명한 바와 같이 화학식 3의 A-2의 구조(AIDC; R 및 R'은 각각 CH₃, X₂는 CN, n = 2)

이다. 실시예 7에서 제조된 샘플은 이미 설명한 바와 같이 상기 A-2의 구조를 가지는 유기 발색단 분자를 화학식 1의 구조로 만들어 이를 폴리아미드 고분자에 결합시켜 얻어진 광학 고분자 화합물(PEI-DAIDC)로부터 얻어진 것이다.

<79> 도 3의 평가를 위하여, 대조용으로서 반응식 3을 참조하여 설명한 폴리아미드를 주사슬로 사용하여 상기 A-2 구조를 가지는 유기 발색단 분자로부터 얻어진 광학 고분자 화합물(PEI-AIDC)을 합성하고, 이것을 사용하여 실시예 7에서와 같은 방법으로 대조용 샘플을 제조하였다.

<80> 상기와 같이 제조된 본 발명에 따른 샘플 및 대조용 샘플에 있어서, 각각의 고분자 화합물 내에 도입되는 유기 발색단 분자 D의 함량을 변화시켜 여러가지 종류의 고분자 화합물을 제조하고, 이들로부터 유기 발색단 분자 D의 함량 변화에 따른 전기 광학 계수(E0 coefficient)를 측정한 결과, 유기 발색단 분자 D의 함량이 증가될수록 E0 계수가 현저히 증가되는 결과를 뚜렷이 얻을 수 있었다. PEI-AIDC의 경우 및 PEI-DAIDC의 경우 각각의 그래프를 비교해 볼 때, 비슷한 함량의 유기 발색단 분자를 가지는 경우 PEI-DAIDC의 경우가 PEI-AIDC의 경우에 비하여 현저하게 높은 비선형성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터, 본 발명에 따른 유기 단분자 색소 물질의 구조가 광학적 특성에 매우 유리하게 작용하는 것을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<81> 본 발명에 따른 유기 단분자 색소 물질은 벤젠 또는 카바졸 유도체를 이용하여 기존의 유기 발색단 분자를 결합시켜 얻어진 것이며, 본 발명에 따른 광학 고분

자 화합물은 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 유기 단분자 색소 물질이 결합된 폴리이미드 반복 단위로 이루어진다. 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물은 유기 발색단 분자가 주사슬 고분자에 화학적으로 안정되게 결합되어 있는 구조를 가지고 있다. 따라서, 높은 색소 밀도에도 불구하고 정전기적 작용에 의한 물질 변형이 일어나지 않아 광학 소자 재료로서의 요구조건을 만족할 수 있다. 또한, 고분자에 텐드리머 구조의 물질을 치환시킴으로써 텐드리머 물질이 갖는 단점을 극복할 수 있는 구조를 가진다. 또한, 본 발명에 따른 유기 단분자 색소 물질의 결합지의 수를 조절함으로써, 이로부터 얻어지는 광학 고분자 화합물의 물리적 성질을 조절하는 것이 가능하고, 따라서 원하는 특성을 가지는 소자를 제작하는 것이 용이하다.

<82> 또한, 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물에 있어서, 기존에 알려진 다양한 구조의 색소 분자를 이용하여 이를 공간적으로 효율적 정렬을 시킴으로써 높은 비선형성을 얻을 수 있다. 또한, 이와 같이 형성된 물질은 긴 파이 전자 공유 길이를 갖지 않으면서 짧은 파장의 전자 흡수를 보이는 구조를 통하여, 종래 기술에 따라 단순히 결사슬로 치환된 고분자 화합물과 비교할 때 비슷한 색소 함량 수준에서 높은 비선형성을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 유기 단분자 색소 물질의 구조가 광학적 특성에 매우 유리하게 작용할 수 있다.

<83> 본 발명에 따른 광학 고분자 화합물에 결합되는 유기 단분자 색소 물질의 탄화수소 사슬 길이를 조절함으로써 광소자 제작에 매우 중요한 성질인 유리전이 온도를 조절할 수 있다. 또한, 비선형 광학적 특성을 비롯한 물리적 및 화학적

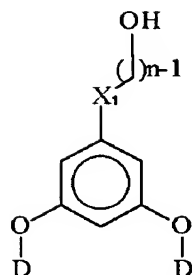
안정성이 우수하고 제조가 간단한 광소자 제작에 적합한 물질로 사용될 수 있다.

<84> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

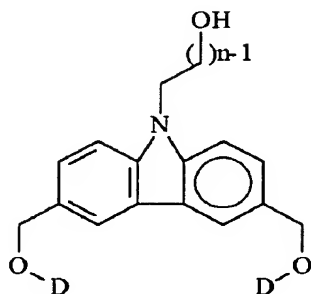
다음 식으로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 단분자 색소 물질.



식중, X_1 은 탄소(C), 산소(O), 황(S), 질소(N), 에스테르(CO_2) 또는 아마이드($CONR_1$, 여기서 R_1 은 $C_1 \sim C_6$ 의 알킬기 또는 페닐기)이고, D는 유기 발색단 분자이고, n은 1 ~ 10의 정수임.

【청구항 2】

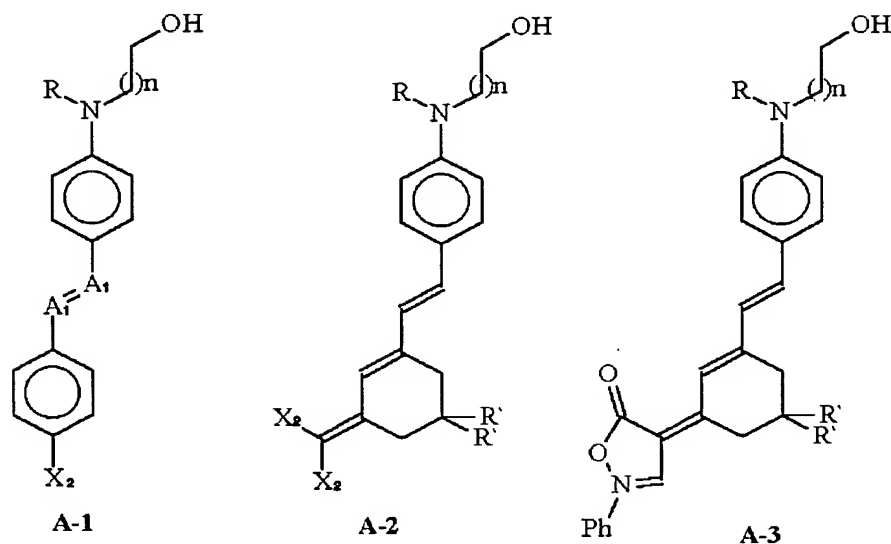
다음 식으로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 단분자 색소 물질.



식중, D는 유기 발색단 분자이고, n은 1 ~ 10의 정수임.

【청구항 3】

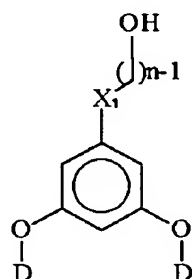
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 발색단 분자 D는 'D-OH'의 형태로 나타낼 때 다음의 A-1, A-2 및 A-3로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 단분자 색소 물질.



식중, R 및 R'은 각각 독립적으로 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 의 알킬기 또는 페닐(Ph)기이고, A_1 은 탄소(C) 또는 질소(N)이고, X_2 는 NO_2 , 술폰기로 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 의 알킬기, CN , $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$, 에스테르기, 카르보닐기, 할로젠족 원소 또는 할로알킬기이고, n은 1 ~ 11의 정수임.

【청구항 4】

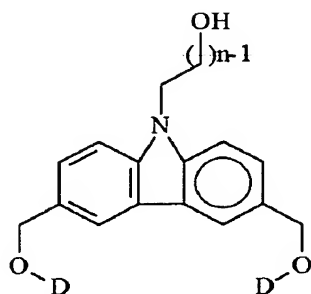
다음 식으로 표시되는 구조의 유기 단분자 색소 물질이 결합된 폴리이미드 반복 단위로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.



식중, X_1 은 탄소(C), 산소(O), 황(S), 질소(N), 에스테르(CO_2) 또는 아미드($CONR_1$, 여기서 R_1 은 $C_1 \sim C_6$ 의 알킬기 또는 페닐기)이고, D는 유기 발색단 분자이고, n은 1 ~ 10의 정수임.

【청구항 5】

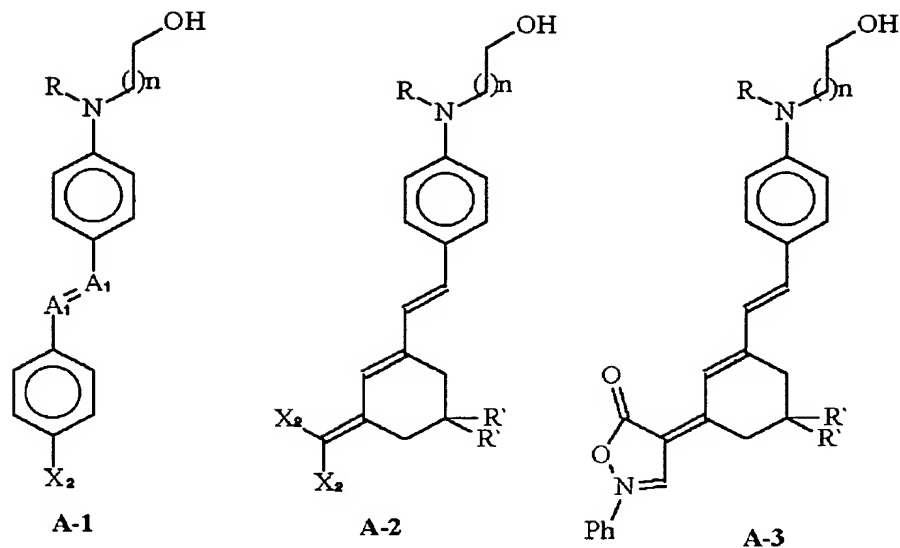
다음 식으로 표시되는 구조의 유기 단분자 색소 물질이 결합된 폴리이미드 반복 단위로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.



식중, D는 유기 발색단 분자이고, n은 1 ~ 10의 정수임.

【청구항 6】

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 유기 발색단 분자 D는 'D-OH'의 형태로 나타낼 때 다음의 A-1, A-2 및 A-3로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.



식중, R 및 R'은 각각 독립적으로 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 의 알킬기 또는 페닐(Ph)기이고, A_1 은 탄소(C) 또는 질소(N)이고, X_2 는 NO_2 , 술폰기로 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 의 알킬기, CN, $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$, 에스테르기, 카르보닐기, 할로젠족 원소 또는 할로알킬기이고, n은 1 ~ 11의 정수임.

【청구항 7】

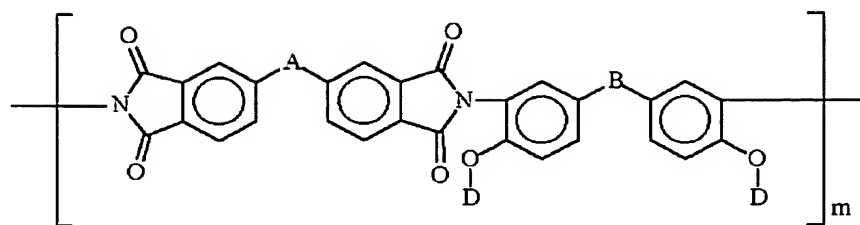
제4항 또는 제5항에 있어서, 5,000 ~ 500,000의 수평균 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.

【청구항 8】

제4항 또는 제5항에 있어서, 백본(backbone)이 호모폴리이미드로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.

【청구항 9】

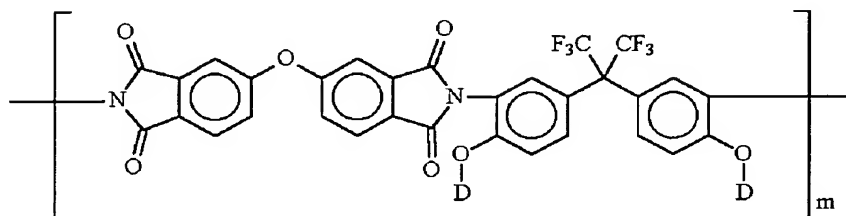
제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 폴리이미드 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.



식중, A 및 B는 각각 독립적으로 불소화탄소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_4$ 의 탄화수소, 산소(O), 질소(N) 또는 황(S)이고, m은 상기 광학 고분자 화합물 내에서의 모든 반복 단위중 상기 폴리이미드 반복 단위가 차지하는 분율을 의미하는 것으로, 0.01 ~ 1임.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 폴리이미드 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.



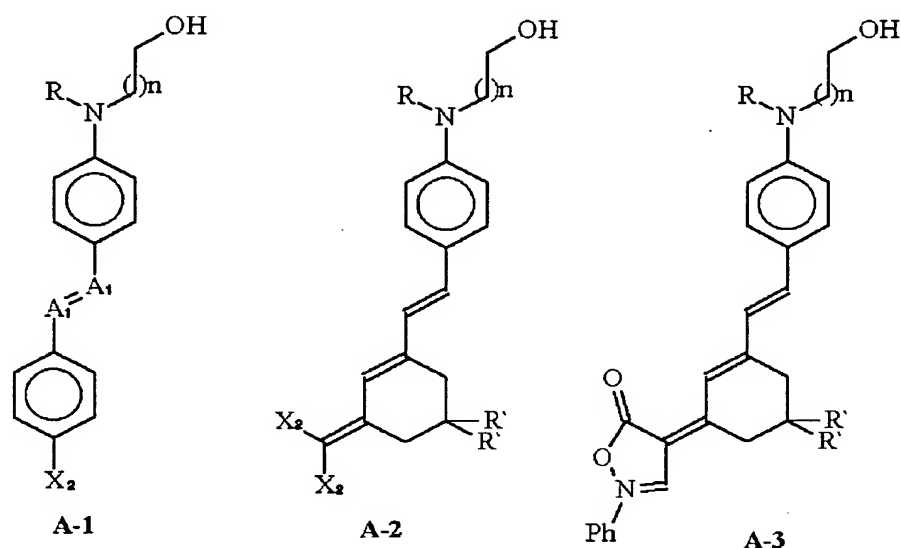
【청구항 11】

제9항에 있어서, 상기 폴리이미드 반복 단위는 상기 유기 발색단 분자 D를 10 ~ 55 질량%의 함량으로 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.

【청구항 12】

제9항에 있어서, 상기 폴리이미드 반복 단위는 'D-OH'의 형태로 나타낸 다음의 유기 발색단 분자 A-1, A-2 및 A-3로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 한 종

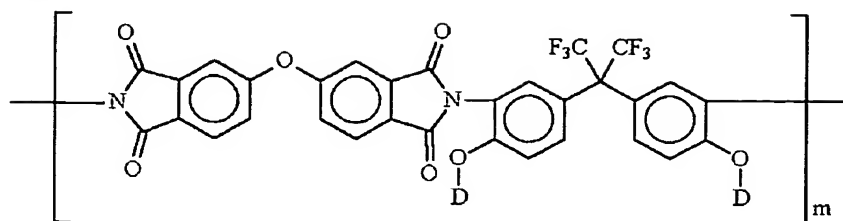
류의 유기 발색단 분자, 또는 소정의 비로 혼합되어 구성되는 이들의 조합으로 이루어지는 다종의 유기 발색단 분자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 고분자 화합물.



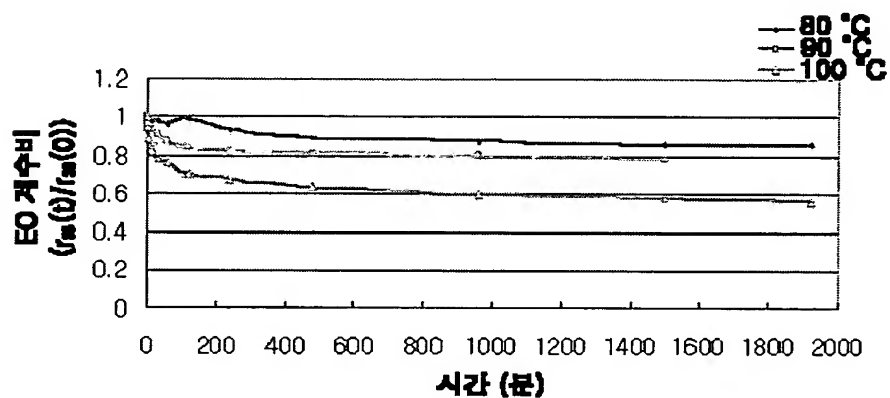
식중, R 및 R'은 각각 독립적으로 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 의 알킬기 또는 페닐(Ph)기이고, A_1 은 탄소(C) 또는 질소(N)이고, X_2 는 NO_2 , 술폰기로 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 의 알킬기, CN, $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$, 에스테르기, 카르보닐기, 할로젠족 원소 또는 할로알킬기이고, n은 1 ~ 11의 정수임.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

